

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**



## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **08017671 A**(43) Date of publication of application: **19 . 01 . 96**

(51) Int. Cl. **H01G 4/008**  
**C03C 3/105**  
**C03C 3/108**  
**C03C 8/12**  
**C09D 5/24**  
**H01B 1/16**

(21) Application number: **06144954**(22) Date of filing: **27 . 06 . 94**(71) Applicant: **KYOCERA CORP**(72) Inventor: **IEMURA TSUTOMU**(54) **CONDUCTIVE PASTE**

## (57) Abstract:

**PURPOSE:** To obtain a solder paste capable of forming an electrode film in excellent appearance and shape also having excellent bonding power onto a substrate e.g. a dielectric porcelain, etc., and plating resistance to electrolytic plating as well as solder wettability by dispersing metallic powder and respective specific glass flits in a vehicle.

**CONSTITUTION:** 3-6wt% of lead silicide base glass flits in softening point exceeding 650° (high softening point), 3-6wt.% of zinc borosilicide base glass flits in

softening point not exceeding 620°C (low softening point) and 2-15wt.% of zinc borosilicide base glass flits in the low softening point are mixed with metallic powder. Next, the metallic powder as solid component and respective glass flits mixed with an organic vehicle are dispersed using three roll mill. Through these procedures, the title conductive paste in excellent appearance capable of forming a conductive film having excellent bonding power onto a substrate e.g. a dielectric porcelain, etc., and plating resistance to electrolytic plating can be obtained.

COPYRIGHT: (C)1996,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-17671

(43) 公開日 平成8年(1996) 1月19日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 G	4/008			
C 0 3 C	3/105			
	3/108			
	8/12			
		7924-5E	H 0 1 G	1/ 01
		審査請求	未請求	請求項の数 2 O L (全 9 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平6-144954	(71) 出願人	000006633 京セラ株式会社 京都府京都市山科区東野北井ノ上町5番地の22
(22) 出願日	平成6年(1994) 6月27日	(72) 発明者	家村 努 鹿児島県国分市山下町1番1号 京セラ株式会社鹿児島国分工場内

(54) 【発明の名称】 導電性ペースト

(57) 【要約】

【構成】 塗布した後に焼き付けて導電膜を形成するための導電性ペーストとして、金属粉末と、該金属粉末に対して3～6重量%の高軟化点ケイ酸鉛系ガラスフリットと、3～6重量%の低軟化点ホウケイ酸亜鉛系ガラスフリットと、2～15重量%の低軟化点ホウケイ酸鉛系ガラスフリットとを有機ビヒクルに分散させたものとする。

【効果】 外観形状が良好で、誘電体磁器等の基体との接着力及び電解メッキに対する耐メッキ性、耐半田性に優れた導電膜が得られる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 金属粉末と、該金属粉末に対して3～6重量%の軟化点が650℃以上のケイ酸鉛系ガラスフリットと、3～6重量%の軟化点が620℃以下のホウケイ酸亜鉛系ガラスフリットと、2～15重量%の軟化点が620℃以下のホウケイ酸鉛系ガラスフリットとを有機ビヒクルに分散させて成る導電性ペースト。

【請求項2】 ケイ酸鉛系ガラスフリットがPbO及びSiO<sub>2</sub>、並びにNa<sub>2</sub>O、K<sub>2</sub>O、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>のうちの少なくとも一種から成り、ホウケイ酸亜鉛系ガラスフリットがZnO及びB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>、Na<sub>2</sub>O、K<sub>2</sub>Oから成り、ホウケイ酸鉛系ガラスフリットがPbO及びB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>、TiO<sub>2</sub>、CuO、CrOから成ることを特徴とする請求項1記載の導電性ペースト。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は導電性ペーストに関し、詳しくは、積層磁器コンデンサの端子電極等に用いられる導電性ペーストに関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 導電性ペーストは、例えば積層磁器（セラミック）コンデンサの端子電極や内部電極、ガラスやセラミック等の基板上の導電回路等の導電膜の形成に広く使用されていて、所望の箇所に印刷等の方法により塗布され、乾燥された後に焼成等の方法により焼き付けられて、導電膜を形成する。

【0003】 この様な導電性ペーストは、銀（Ag）、金（Au）、白金（Pt）、パラジウム（Pd）、ニッケル（Ni）、銅（Cu）、亜鉛（Zn）等のいずれか又はこれらを混合した金属粉末と、幾種類かのガラスフリットとを有機ビヒクルに分散させたものであり、そのガラスフリットには、ケイ酸鉛系ガラス、ホウケイ酸鉛系ガラス、ホウケイ酸ビスマス系ガラス、ホウケイ酸亜鉛系ガラス、ホウ酸カドミウム系ガラス等が用いられている。

【0004】 導電性ペーストを用いて積層磁器コンデンサの端子電極を形成する場合、その導電性ペーストにより形成される導電膜には、その特性として導電性の他に、膜の外観形状、コンデンサボディをなす誘電体磁器との接着力、並びにその膜に電解メッキを施す際の耐メッキ性が良好であることが要求される。また、焼成後の電極膜にボイドがなく、メッキ液に対する封止性が良いことも要求される。

【0005】 従来、積層磁器コンデンサの端子電極形成用の導電性ペーストには、Agの微粉末と、PbOが50～80重量%、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が10～20重量%、SiO<sub>2</sub>が5～15重量%、ZnOが1～10重量%の組成からなる低融点のホウケイ酸鉛系ガラスフリットとを、有機ビヒクルに分散して成る銀ペーストが使用されていた。

【0006】 また、特開昭58-11565号公報には、貴金属粉末と、アルカリ金属及びアルカリ土類金属を含有するホウケイ酸亜鉛系ガラスフリット1～30重量%とを、不活性有機質ビヒクルに分散させてなる導電性ペーストが提案されている。同公報の導電性ペーストによれば、それを焼き付けて形成した導電被膜の表面に電解メッキ法により金属被膜処理を行なっても劣化せず、接着強度が何等損なわれないというものである。

## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、上記従来の銀ペーストにより形成した端子電極は、ガラスフリット中のPbO含有率が高いため、誘電体磁器との接着力が不十分となって焼き付け後の電極膜に球状のふくらみや膜の浮き、剥がれ等の外観不良が発生したり、電解メッキを施した場合に、メッキ液が端子電極を経て積層磁器コンデンサの内部電極と誘電体磁器との間に侵入して導電性イオンを残留させるために、磁器コンデンサのQ値等の特性に悪影響を及ぼす等の問題点があった。また、ガラスフリットが電極膜表面に層状に偏析して浮いてくるとい現象が見られ、そのために電極膜上に半田処理を行なう場合の半田濡れ性や耐熱性が悪くなる、或いはガラスフリットや貴金属（銀）が半田中に溶け出す半田くわれが生じるという問題点もあった。

【0008】 また、特開昭58-11565号公報に提案された組成の導電性ペーストによっても、ガラスフリット中に含有させたZnO成分が焼き付けによりにじみ出すために、その導電性ペーストにより形成した電極膜がメッキ後に変色するという問題点があった。

【0009】 本発明は、上記事情に鑑みて問題点を解決すべく完成されたもので、その目的は、外観形状が良好で、誘電体磁器等の基体との接着力及び電解メッキに対する耐メッキ性に優れた導電膜が得られる導電性ペーストを提供することにある。

【0010】 また本発明の目的は、例えば積層磁器コンデンサの電極形成等に用いた場合に、外観形状が良好で、誘電体磁器等の基体との接着力及び電解メッキに対する耐メッキ性に優れ、かつ半田濡れ性や耐熱性にも優れており、さらに電極膜にボイドがなく、メッキ液に対する封止性が良好な電極膜が得られる導電性ペーストを提供することにある。

## 【0011】

【課題を解決するための手段】 本発明の導電性ペーストは、金属粉末と、該金属粉末に対して3～6重量%の軟化点が650℃以上のケイ酸鉛系ガラスフリットと、3～6重量%の軟化点が620℃以下のホウケイ酸亜鉛系ガラスフリットと、2～15重量%の軟化点が620℃以下のホウケイ酸鉛系ガラスフリットとを有機ビヒクルに分散させて成ることを特徴とするものである。

【0012】 また本発明の導電性ペーストは、上記組成の導電性ペーストにおいて、ケイ酸鉛系ガラスフリット

がPbO及びSiO<sub>2</sub>、並びにNa<sub>2</sub>O、K<sub>2</sub>O、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>のうちの少なくとも一種から成り、ホウケイ酸亜鉛系ガラスフリットがZnO及びB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>、Na<sub>2</sub>O、K<sub>2</sub>Oから成り、ホウケイ酸鉛系ガラスフリットがPbO及びB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>、TiO<sub>2</sub>、CuO、CrOから成ることを特徴とするものである。

#### 【0013】

【作用】本発明の導電性ペーストは、上記組成の様に、軟化点が650℃以上（以下、高軟化点という）のケイ酸鉛系ガラスフリットと、軟化点が620℃以下（以下、低軟化点という）のホウケイ酸亜鉛系ガラスフリットと、TiO<sub>2</sub>とCuOとCrOとを含有する軟化点が620℃以下（以下、同じく低軟化点という）のホウケイ酸鉛系ガラスフリットとから成る3成分系ガラスフリットを、金属粉末と所定の割合で混合することにより、誘電体磁器等の基体との接着性が高く耐メッキ性の良好な導電膜が得られる導電性ペーストと成したものである。

【0014】なお、軟化点とは、ガラス等の無定形物質が軟らかくなる温度をいう。無定形物質は、結晶性固体と違い、はっきりした融解温度を持たないものが多く、低い温度では外力に対して弾性変形を行なうが、厳密に言えば弾性変形だけでなく、長時間には永久的な変形、すなわち塑性変形を行なう。無定形物質の塑性流動速度と応力の比（粘性率の逆数）は、低温では極めて小さいが、温度の上昇とともに急激に増し、ある比較的狭い温度範囲を通過すると、顕著な流動性を持った軟らかい状態となる。この状態は、実際的には粘性率が10<sup>11</sup>~10<sup>12</sup> P（ポアズ）になる温度で、1~10秒程度の時間の内に流動が認められる状態をいう。このような意味で無定形物質が軟らかくなる温度を、軟化点という。これに対し、融点は、固相にある物体が熱せられて液相になる変化、すなわち融解が無限に緩慢に行なわれるときの温度をいう。

【0015】本発明の導電性ペーストによれば、この導電性ペーストを用いて得られた導電膜に対して、高軟化点ケイ酸鉛系ガラスフリットにより、導電膜におけるガラスの流動性を抑制して、導電膜の組織を密にし、耐メッキ性並びに耐半田性を高めている。

【0016】そして、低軟化点ホウケイ酸亜鉛系ガラスフリットにより、ペーストと誘電体磁器等の基体との濡れ性を高めて、導電膜と基体との接着性を高めているので、導電膜の浮きや剥がれが発生せず、外観形状が良好となる。

【0017】さらに、低軟化点ホウケイ酸鉛系ガラスフリットにより、耐酸性のあるTiO<sub>2</sub>を含有させることで導電膜の耐酸性を高めて耐メッキ性を向上させると共に、導電膜の劣化を抑制できる。また、CuOやCrOといった金属成分を含有させることでガラスの流動性を抑えて金属との濡れ性を良好にし、金属の焼結性とガラスのつまり状態を良好にして導電膜の組織を密なものに

しているもので、これによっても耐メッキ性並びに耐熱性、耐半田性を高めている。

【0018】また、本発明の導電性ペーストを用いて導電膜を形成することにより、焼き付け後のガラスフリットの導電膜表面への析出が少なくなり、外観形状の問題がなくなる。

【0019】上記により、本発明の導電性ペーストを用いて得られた導電膜は、外観形状が良好で、誘電体磁器等の基体との接着力及び電解メッキに対する耐メッキ性に優れたものとなる。そして、この導電膜を例えば積層磁器コンデンサの端子電極に用いた場合には、外観形状が良好で、誘電体磁器との接着力及び電解メッキに対する耐メッキ性に優れ、かつ半田濡れ性や耐熱性にも優れ、さらに、電極膜にボイドがなく、メッキ液に対する封止性が良好な端子電極が得られる。また、ガラスの流動性を抑制していることから、内部電極による突き上げ現象を抑制することもできる。さらに、電極膜の耐酸性を高めて耐メッキ性を向上させると共に、導電膜の劣化を抑制できるので、コンデンサのQ値への悪影響を抑えることができる。さらにまた、電解メッキにおいて端子電極と誘電体磁器との間にメッキ液が侵入してQ値不良を発生することもなくなる等、積層磁器コンデンサに非常に好適なものとなり、特性の安定したコンデンサを得ることができる。

#### 【0020】

【実施例】以下、本発明の導電性ペーストについて、具体例に基づいて詳述する。以下の実施例では、導電性ペーストの応用例として積層磁器コンデンサの端子3極について説明するが、本発明の導電性ペーストの用途はこれに限定されるものではなく、積層磁器コンデンサの内部電極、ガラスやセラミック等の基板を用いたプリント配線基板の導電回路など、一般に導電性ペーストが使用される種々の用途に適用できるものである。

【0021】本発明の導電性ペーストに用いる金属粉末には、Ag、Au、Pt、Pd、Ni、Cu、Pb、Sn、Zn、Biあるいはその合金等があり、これらを1種で、あるいは2種以上を混合して使用する。これら粉末は、パウダー形状、フレーク形状として用いられ、パウダー形状であれば、その比表面積及びタップ密度がそれぞれ0.3~0.8 m<sup>2</sup>/g、2.8~4.0 g/cm<sup>3</sup>の範囲が、またフレーク形状であれば、比表面積及びタップ密度がそれぞれ0.9~2.0 m<sup>2</sup>/g、2.0~4.0 g/cm<sup>3</sup>の範囲が、分散性や混合特性が良く、導電性ペーストの塗布膜の外観形状も良好になり、安定した導電特性が得られやすいという点で好ましい。

【0022】また、パウダー形状の粉末とフレーク形状の粉末との組合せを、重量比で2:3~3:2の範囲内に設定し、好適には1:1とするのが、導電性ペーストを塗布して焼き付けた後の電極膜の形状が良好になるという点で好ましい。上記範囲よりもパウダー形状の粉末

が多いと、電極膜の形状が、とがり形状となりやすい傾向がある。他方、フレーク形状の粉末が多いと、電極膜の形状が、くぼみ形状となりやすく、電極膜にポイドが増加しやすい傾向がある。

【0023】一般に、積層磁器コンデンサの端子電極には、 $\text{Ag}/\text{Pd}$ 組成のものと、 $\text{Ag}/\text{Pd}$ 組成の下地の上に電気メッキを施したものが使われている。 $\text{Ag}/\text{Pd}$ 組成の端子電極は、 $\text{Pd}$ を多く含むためコスト高であり、また半田耐熱性が劣るため、電気メッキを施したものが主流となってきている。この電気メッキ用の $\text{Ag}/\text{Pd}$ 組成の下地における $\text{Pd}$ 含有率は1~10%であり、この $\text{Pd}$ は、コンデンサチップ同士の付着の防止、ガラスフリットの表面浮きの防止、並びに内部電極と端子電極間の金属拡散の制御に用いられている。本発明の導電性ペーストは、コスト低減のために高価な $\text{Pd}$ を除いた $\text{Ag}$ 下地でも、ガラスフリットで焼結制御を行なって、電気メッキにおけるメッキ液の浸透を防止できるものである。

【0024】高軟化点ケイ酸鉛系ガラスフリットは、その組成成分が $\text{PbO}$ と $\text{SiO}_2$ と、 $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{K}_2\text{O}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ の内の少なくとも1種とから成るものである。この高軟化点ケイ酸鉛系ガラスフリットの軟化点は、 $650^\circ\text{C}$ 以上と高く、好ましくは $650\sim 720^\circ\text{C}$ であることがよい。この様に高軟化点とすることにより、低軟化点ガラスフリットの流動性を抑制する作用をなし、それによって端子電極の突き上げ現象をなくす効果が得られるものである。

【0025】この高軟化点ケイ酸鉛系ガラスフリットの金属粉末に対する割合は、3~6重量%の範囲内に設定すると良い。この範囲内であれば、導電膜の組織が密となり、耐メッキ性が向上する。上記割合が3重量%未満になると、導電膜の組織を密とする効果が得られなくなり、一方、6重量%を越えると、導電膜の組織がかえって粗となって耐メッキ性が低下する傾向がある。また、積層磁器コンデンサの端子電極に使用した場合、電解メッキによって $Q$ 値が1,000以下に低下する傾向が見られた。

【0026】高軟化点ケイ酸鉛系ガラスフリットの成分の具体的な組成比としては、

$\text{PbO}$  : 40~60 重量%  
 $\text{SiO}_2$  : 30~50 重量%  
 $\text{Na}_2\text{O}$  : 1~10 重量%  
 $\text{K}_2\text{O}$  : 1~5 重量%  
 $\text{Al}_2\text{O}_3$  : 2~15 重量%

であることが好適である。この様な組成範囲として、特に $\text{PbO}$ を $\text{SiO}_2$ よりも少ない割合とすることにより、軟化点が高くなってガラス化しにくくなり、それによって導電膜のガラスの流動性を抑制することができる。

【0027】低軟化点ホウケイ酸亜鉛系ガラスフリット

は、その組成成分が $\text{ZnO}$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{K}_2\text{O}$ から成るものである。この低軟化点ホウケイ酸亜鉛系ガラスフリットの軟化点は、 $620^\circ\text{C}$ 以下であって、好ましくは $550\sim 620^\circ\text{C}$ であることがよい。この様に低軟化点とすることにより、ペーストと磁器等の基体との濡れ性を向上する作用をなし、それによって電極膜と基体との接着強度を向上する効果が得られるものである。

【0028】この低軟化点ホウケイ酸亜鉛系ガラスフリットの金属粉末に対する割合は、3~6重量%の範囲内に設定すると良い。この範囲内であれば、導電膜と誘電体磁器等の基体との接着性が高められる。上記割合が3重量%未満になると、導電膜の接着性を高める効果が得られなくなり、一方、6重量%を越えると、失透しやすくなり、また、 $\text{Zn}$ が遊離しやすくなる傾向がある。

【0029】低軟化点ホウケイ酸亜鉛系ガラスフリットの成分の具体的な組成比としては、

$\text{ZnO}$  : 35~65 重量%  
 $\text{B}_2\text{O}_3$  : 15~45 重量%  
 $\text{SiO}_2$  : 5~20 重量%  
 $\text{Na}_2\text{O}$  : 1~10 重量%

であることが好適である。この組成範囲であれば、誘電体磁器等の基体に対する導電性ペーストの濡れ性が良好となり、導電膜と基体との接着性が高められる。また、積層磁器コンデンサの端子電極に使用した場合、内部電極の突き上げによる電極膜の浮きの発生を抑制でき、コンデンサボディとの接着強度も高めることができる。

【0030】低軟化点ホウケイ酸鉛系ガラスフリットは、耐メッキ性をさらに高めることを考慮して含有させるもので、その組成成分が $\text{PbO}$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{CuO}$ 、 $\text{CrO}$ から成るものである。この低軟化点ホウケイ酸鉛系ガラスフリットの軟化点は、 $620^\circ\text{C}$ 以下であって、好ましくは $550\sim 620^\circ\text{C}$ であることがよい。この様に低軟化点とすることにより、ガラスと銀( $\text{Ag}$ )との濡れ性を向上する作用をなし、また、 $\text{CuO}$ 、 $\text{CrO}$ を介在させることにより焼結制御と端子電極のポイドにガラスを詰める働きをして、メッキ液に対して電極膜による封止性を高める効果が得られるものである。

【0031】この低軟化点ホウケイ酸鉛系ガラスフリットの金属粉末に対する割合は、2~15重量%の範囲内に設定すると良い。この範囲内であれば、導電膜の耐酸性を高めて耐メッキ性を高めることができる。また、ガラスの流動性を抑えて金属との濡れを良くし、それによってガラスの表面偏析を抑制することができると共に、金属の焼結性とガラスのつまり状態を良くして導電膜の組織を密にすることができる。上記割合が2重量%未満になると、導電膜の耐酸性を高める効果が得られなくなる傾向がある。また、積層磁器コンデンサの端子電極に使用した場合、電解メッキにより $Q$ 値が低下する傾向が見

られた。一方、15重量%を越えると、導電膜がガラスによって絶縁されてしまい抵抗が高くなってしまいうために、良好な導電性の導電膜が得られなくなる傾向があった。

【0032】低軟化点ホウケイ酸鉛系ガラスフリットの成分の具体的な組成比としては、

PbO : 40~80 重量%

B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : 1~10 重量%

SiO<sub>2</sub> : 15~45 重量%

TiO<sub>2</sub> : 1~10 重量%

CuO : 1~10 重量%

CrO : 1~10 重量%

であることが好適である。この組成範囲であれば、耐酸性のあるTiO<sub>2</sub>により耐メッキ性が良好となると共に、CuO及びCrOという金属成分によってガラスの流動性を抑え、また、銀などの金属との濡れ性が良好となり、密の組織の導電膜となって、これによっても耐メッキ性及び耐半田性が高められる。従って、積層磁器コンデンサの端子電極に使用した場合、耐メッキ性及び耐半田性に優れた電極膜が得られる。

【0033】次に、有機ビヒクルは、各種の樹脂を有機溶剤に溶解したものを用いる。有機ビヒクルの特性としては、これを使用して得られる導電性ペーストの粘度及び粘度適性がコントロールでき、良好な塗布形状が得られること、並びに適当な乾燥膜強度が得られることが要求される。

【0034】本発明の導電性ペーストに用いる有機ビヒクルとしては、アクリル樹脂、フェノール樹脂、アルキッド樹脂、ロジンエステル、エチルセルロース、メチルセルロース、エチルヒドロセルロース、PVA（ポリビニルアルコール）、ポリビニルブチラート等を $\alpha$ -テルピネオール、BCA（ブチルカルビトールアセテート）、ベンジルアルコール等で分散させたもの等がある。

【0035】有機ビヒクルに金属粉末や各ガラスフリットを分散させるには、ロールミル、プラネタリーミキサー等を用いるとよく、特にロールミルによれば、一様な分散が短時間に効率良く行なえるので好ましい。

【0036】また、有機ビヒクルに分散させる金属粉末やガラスフリットの割合は、導電性ペースト中で金属粉末が70~80重量%、ガラスフリットが5~15重量%、有機ビヒクルが5~25重量%の範囲で、合計して100重量%となるように調製することが、導電性ペーストのレオロジーや導電膜の外観形状が良好になるといった点で好ましい。

【0037】そして、この様にして得た本発明の導電性ペーストにおいては、粘性が300~500 p（ポイズ）となるように溶剤による希釈割合等で調節することが、塗\*

\* 布後の形状に、たれ、とがり等の不良が発生しないという点で好ましい。なお、これに伴い、導電性ペースト中の固形分（金属粉末及びガラスフリット）の割合は、前述のように75~95重量%となる。

【0038】本発明の導電性ペーストにより導電膜を形成するには、基体となる誘電体磁器やガラス、セラミック等の表面に、ディッピング（浸漬）、印刷等の方法によって、導電性ペーストを所望の形状及び厚みに塗布してペースト被膜を形成し、これを乾燥した後、焼成等の方法によって焼き付けて、導電膜と成す。

【0039】上記のようにして導電膜を形成するに当たっては、ペースト被膜の厚みは、30~150  $\mu$ mの範囲に設定することが好ましく、それにより外観形状が良好で均一な特性の導電膜を得やすくなる。また乾燥は、乾燥炉を用いて、130~180℃の温度で5~15分程度の時間行なうことが好ましく、それによりペースト被膜の形状のコントロールができることから、外観形状が良好で基体との接着力が高く、組織が密な導電膜を得やすくなる。この乾燥は、酸素（O<sub>2</sub>）の雰囲気で行なうと、乾燥後のペースト被膜の強度が向上してより好適となる。さらに焼き付けは、焼成であれば焼成炉（トンネル炉）を用いて、600~900℃の温度で30~60分程度の時間行なうことが好ましく、それにより導電膜中のAgを焼結させることができるので、外観形状が良好で基体との接着力が高く、組織が密で耐メッキ性や耐半田性に優れた導電膜を得やすくなる。この焼成も、O<sub>2</sub>の雰囲気で行なうと、ペースト被膜中の脱バインダーが進み、良好な導電膜が得られるようになってより好適となる。

【0040】以下、具体例に基づいて詳述する。

【例1】金属粉末として、フレーク状とパウダー状のAg粉末をそれぞれ用意した。フレーク状の粉末には、比表面積が1.5 m<sup>2</sup>/g、タップ密度が2.5 g/cm<sup>3</sup>のものを、また、パウダー状の粉末には、比表面積が0.52 m<sup>2</sup>/g、タップ密度が3.3 g/cm<sup>3</sup>のものを、1:1の重量割合で混合した。

【0041】有機ビヒクルとしては、 $\alpha$ -テルピネオールとBCAとを1:1の割合で混合した有機溶剤に、エチルセルロースを25重量%溶解した溶液を用意した。

【0042】そして、高軟化点ケイ酸鉛系ガラスフリット、低軟化点ホウケイ酸鉛系ガラスフリット及び低軟化点ホウケイ酸鉛系ガラスフリットとしては、それぞれ表1に示す成分組成比のものを用意した。

【0043】なお、表1中に示した各ガラスフリットの軟化点は、熱機械分析計（TMA: Thermo Mechanical Analysis）を用いて求めたものである。

【0044】

【表1】

成 分	ガラスフリットの成分組成比 (重量%)		
	高軟化点 ケイ酸鉛系	低軟化点 ホウケイ酸亜鉛系	低軟化点 ホウケイ酸鉛系
PbO	50	--	60
SiO <sub>2</sub>	35	10	21
Na <sub>2</sub> O	5	5	--
K <sub>2</sub> O	2	--	--
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8	--	--
ZnO	--	50	--
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	--	35	5
TiO <sub>2</sub>	--	--	4
CuO	--	--	5
CrO	--	--	5
軟化点 (°C)	695	556	568

【0045】次に、固形成分である金属粉末及び高軟化点ケイ酸鉛系ガラスフリット、低軟化点ホウケイ酸亜鉛系ガラスフリット、低軟化点ホウケイ酸鉛系ガラスフリットを表2に示すA～Eの各割合で調合し、この固形成分72重量%と有機ビヒクル20重量%とを混合した。そして、各々をプラネタリーミキサーにて90分間混練した後、3本ロールミルで45分間分散させ、さらに上記の有機溶剤で粘度の調整を行なって、表2に示す組成割合の導電性ペーストA～Iを作製した。

【0046】また、以下のようにして、比較例の導電性ペーストを作製した。金属粉末として比表面積1.0 m<sup>2</sup>/g、タップ密度が2.0 g/cm<sup>3</sup>のフレーク状のAgのみを用意した。また、ガラスフリットとしては、PbO70重量%、SiO<sub>2</sub>10重量%、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>10重量%、K<sub>2</sub>O5重量%、Na<sub>2</sub>O5重量%からなるホウケイ酸鉛系ガラスフリットを用意した。有機ビヒクルは、 $\alpha$ -テルピネオールとBCAとを1:1の割合で混合した有機溶剤に、エチルセルロースを25重量%溶解した溶液を用意した。

【0047】このAg粉末に対して8重量%の上記ホウケイ酸鉛系ガラスフリットを調合し、この固形成分75重量%と有機ビヒクル25重量%とを混合した。そして、上記と同様にして混練、分散、粘度調整を行ない、比較例の導電性ペーストJを作製した。

【0048】これらの導電性ペーストを、BaTiO<sub>3</sub>系の誘電体からなる積層セラミックコンデンサチップに塗布し、150℃で乾燥させ、780℃の焼成温度で焼結させて、それぞれ積層セラミックコンデンサの端子電極を形成した。

【0049】このようにして得られた各コンデンサ試料の端子電極膜について、以下の評価を行なった。電極膜の外観形状については、20倍の実体顕微鏡を用いて表面\*

\*状態を観察し、膜表面のくぼみ、とがり、並びに電極膜端部のたれ、ムーンシェイプの発生を評価した。くぼみ、とがりは、深さもしくは高さが0.4 mm以下のものを良好とした。たれ、ムーンシェイプは、その量が0.3 mm以下のものを良好とした。

【0050】電極膜の接着性については、コンデンサチップ両端の各々の端子電極に一对のリード線を半田付けし、そのリード線を反対方向に引っ張ることにより、電極膜が破壊する際の引っ張り力(kgf)を測定して評価した。そして、この引っ張り力が2 kgf以上のものを良好とした。

【0051】また、耐メッキ性については、各コンデンサ試料の端子電極に対して、Niメッキの上にSnメッキを各々電解メッキにより施し、その前後でのコンデンサのQ値を測定し、その変化を求めて評価した。そして、メッキ後のQ値が1,000以上で、かつメッキ前後のQ値の変化が2,000以内のものを良好とした。

【0052】さらに、耐基板曲げ性を評価するために、各コンデンサ試料を長さ100 mm、幅50 mm、厚み1.6 mmのガラスエポキシ基板の中央の実装ランドに半田付けし、静電容量測定機で容量を測定しながら基板の中心点に加圧棒で力を加えて基板をたわませて、容量が低下した時の基板のたわみ量を測定して評価した。そして、このたわみ量が4 mm以上のものを良好とした。

【0053】以上の評価結果について、表2に合わせて示した。なお、表中の各項目の評価結果欄において、○は良好な結果であったことを示し、×は劣る結果であったことを示す。また、試料欄に\*を記したものは、本発明の範囲外のものを示す。

【0054】

【表2】



試料	金属粉末に対する各ガラスフリットの混合比(重量%)			外観形状	接着性 接着強度 (kgf)	耐メッキ性 メッキ前後でのQ値		耐基板曲げ性 たわみ量 (mm)
	高軟化点 ケイ酸鉛系	低軟化点 ホウケイ酸亜鉛系	低軟化点 ホウケイ酸鉛系			前	後	
*A	2	2	2	○	1.25	5.050	805	○
B	3	3	2	○	3.53	5.100	3.000	○
C	5	5	2	○	4.23	5.050	3.560	○
D	5	5	10	○	7.63	5.050	5.000	○
*E	10	5	8	×	6.54	5.000	900	×
F	4	4	15	○	7.03	5.050	4.000	○
*G	2	0	10	○	4.33	5.050	2.200	×
*H	0	2	10	○	5.55	5.100	2.500	×
I	6	6	15	○	6.55	5.050	5.000	○
*J	--	--	--	○	5.50	5.050	3.000	○

【0055】表2から明らかなように、本発明の導電性ペーストを用いた電極膜(試料B～D、F、I)は、外観形状が良好であり、磁器との接着性も高い。また、Q値が高く変化が小さく、耐メッキ性にも優れている。さらに、耐基板曲げ性も良好で、機械的強度にも優れていることが分かる。

【0056】これに対し、試料A、G、Hのように、高軟化点ケイ酸鉛系ガラスフリットと低軟化点ホウケイ酸亜鉛系ガラスフリットの含有量が、本発明の範囲より少ないか、または0の場合には、Q値の変化が大きくなって耐メッキ性に劣り、耐基板曲げ性にも劣る傾向が見られた。また、試料Eのように高軟化点ケイ酸鉛系ガラスフリットが本発明の範囲より多い場合には、外観形状がぶつぶつ状になり、Q値の変化が大きくなって耐メッキ性に劣り、耐基板曲げ性にも劣る傾向が見られた。

【0057】また、比較例の導電性ペーストJを用いた場合には、メッキ後のQ値の変化が大きく、耐メッキ性が劣っていた。

\*【0058】〔例2〕

〔例1〕と同様にして導電性ペーストを作製するに当たり、各ガラスフリットの成分組成比を変えたものを、それぞれ表3に示すようにa、b、cの3種類ずつ用意した。

【0059】そして、固形成分である金属粉末及び高軟化点ケイ酸鉛系ガラスフリット、低軟化点ホウケイ酸亜鉛系ガラスフリット、低軟化点ホウケイ酸鉛系ガラスフリットを表4に示すK～Sの各割合で調合し、他は〔例1〕と同様にして導電性ペースト試料を作製し、それを用いて端子電極を形成した各コンデンサ試料を作製した。

【0060】これらのコンデンサ試料K～Sについて、〔例1〕と同様に評価した結果を、表4に合わせて示した。なお、表4においても、試料欄に\*を記したものは本発明の範囲外のものを示す。

【0061】

〔表3〕

\*

成 分	ガラスフリットの成分組成比 (重量%)								
	高軟化点 ケイ酸鉛系			低軟化点 ホウケイ酸亜鉛系			低軟化点 ホウケイ酸鉛系		
	a	b	c	a	b	c	a	b	c
PbO	60	50	48	--	--	--	45	60	70
SiO <sub>2</sub>	34	35	45	15	10	10	45	21	17
Na <sub>2</sub> O	2	5	9	2	5	10	--	--	--
K <sub>2</sub> O	1	2	5	--	--	--	--	--	--
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3	8	13	--	--	--	--	--	--
ZnO	--	--	--	38	50	64	--	--	--
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	--	--	--	45	35	16	5	5	3
TiO <sub>2</sub>	--	--	--	--	--	--	1	4	3
CuO	--	--	--	--	--	--	2	5	3
CrO	--	--	--	--	--	--	2	5	4
軟化点 (°C)	654	695	715	572	556	541	585	568	520

【0062】

【表4】

試料	金属粉末に対する各ガラスフリットの種類と混合比（重量％）						外観形状	接着性 接着強度 (kgf)	耐メッキ性 メッキ前後でのQ値		耐基板曲げ性 たわみ量 (mm)
	高軟化点 ケイ酸鉛系		低軟化点 ホウケイ酸亜鉛系		低軟化点 ホウケイ酸鉛系				前	後	
*K	—	0	a	4	a	4	×	2.22	5,050	4,700	×
L	a	3	b	3	c	2	○	5.33	5,100	5,000	○
M	b	3	b	5	b	6	○	5.72	5,100	5,100	○
*N	c	4	a	8	a	6	○	8.44	5,200	5,050	×
O	c	4	a	4	a	8	○	5.41	5,050	5,050	○
P	c	5	a	6	a	2	○	4.72	5,050	5,000	○
*Q	b	3	c	3	—	0	○	1.22	5,050	700	×
R	b	6	c	6	c	15	○	7.33	5,050	4,950	○
*S	c	7	c	4	c	8	×	8.42	5,050	550	×

【0063】表4から明らかなように、本発明の導電性ペーストを用いた電極膜（試料L、M、O、P、R）は、外観形状が良好であり、磁器との接着性も高い。また、Q値が高くかつその変化が小さくて、耐メッキ性にも優れている。さらに、耐基板曲げ性も良好で、機械的強度にも優れていることが分かる。

【0064】これに対し、試料Kのように、高軟化点ケイ酸鉛系ガラスフリットが0の場合には、外観形状に突き上げが見られ、耐基板曲げ性が劣る傾向が見られた。

【0065】また、試料Nのように、低軟化点ホウケイ酸亜鉛系ガラスフリットが多い場合には、耐基板曲げ性が劣る傾向が見られた。

【0066】また、試料Qのように、低軟化点ホウケイ

酸鉛系ガラスフリットが0の場合には、接着強度が低く、メッキ後のQ値の変化が大きくて耐メッキ性に劣り、耐基板曲げ性にも劣る傾向が見られた。

【0067】また、試料Sのように、高軟化点ケイ酸鉛系ガラスフリットが多い場合には、外観形状にガラスの析出が見られ、メッキ後のQ値の変化が大きくて耐メッキ性に劣り、耐基板曲げ性にも劣る傾向が見られた。

【0068】さらに、本発明の導電性ペーストを、上記実施例の積層セラミックコンデンサの端子電極に用いた場合の他に、ガラス基板上での導電膜の形成、あるいは厚膜回路の導電被膜の形成に用いた場合にも、優れた接着性や導電性、耐メッキ性などを示す良好な導電膜が得られた。

## 【0069】

【発明の効果】以上詳述したように、本発明によれば、外観形状が良好で、誘電体磁器等の基体との接着力及び電解メッキに対する耐メッキ性に優れた導電膜が得られる導電性ペーストを提供することができた。

【0070】また本発明の導電性ペーストを用いて導電膜を形成することにより、外観形状が良好で、誘電体磁器等の基体との接着力及び電解メッキに対する耐メッキ性に優れ、かつ半田濡れ性や耐熱性にも優れた導電膜が\*

\*得られる。

【0071】さらに、本発明の導電性ペーストを、例えば積層磁器コンデンサの電極形成等に用いた場合には、外観形状が良好で、誘電体磁器との接着力及び電解メッキに対する耐メッキ性に優れ、かつ半田濡れ性や耐熱性にも優れており、さらに電極膜にボイドがなく、メッキ液に対する封止性が良好な電極膜が得られ、それにより、電解メッキや半田処理に対しても特性の安定な積層磁器コンデンサを得ることができた。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. <sup>6</sup>

C 0 9 D 5/24

H 0 1 B 1/16

識別記号

P Q W

庁内整理番号

A

F I

技術表示箇所